

DERWENT-ACC-NO: 2002-638425

DERWENT-WEEK: 200269

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Metal electrode oxide film removal method involves
attaching solid dielectric material on opposing surface
of electrodes under atmospheric pressure

PATENT-ASSIGNEE: CHEMITRONICS KK[CHEMN], SEKISUI CHEM IND CO LTD[SEKI]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0346862 (November 14, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>2002151543</u> A	May 24, 2002	N/A	007	H01L 021/60

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002151543A	N/A	2000JP-0346862	November 14, 2000

INT-CL (IPC): B01J019/08, B23K001/20, C23F004/00, G02F001/13,
G02F001/1333, H01L021/60

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002151543A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A solid dielectric material (4) is attached on the opposing surface of the electrodes (2, 3) in the atmosphere containing 0.5-50 volume% of hydrogen and under atmospheric pressure. A metal electrode is made to contact with plasma which is generated by impressing electric field between the electrodes, before performing wire bonding.

USE - For removing oxide film of metal electrode used in liquid crystal display device and very large scale integrated circuit.

ADVANTAGE - Since solid dielectric material is attached under atmospheric pressure, speed reduction at the time of processing is prevented. Enables stabilization of discharge condition with atmospheric pressure conditions. Oxide film of the metal electrode is removed simply and easily.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the remote plasma device using parallel-plate electrode.

Electrodes 2, 3

Solid dielectric material 4

CHOSEN-DRAWING: Dwg.5/6

TITLE-TERMS: METAL ELECTRODE OXIDE FILM REMOVE METHOD ATTACH SOLID
DIELECTRIC

MATERIAL OPPOSED SURFACE ELECTRODE ATMOSPHERE PRESSURE

DERWENT-CLASS: L03 P55 P81 U11 V05

CPI-CODES: L03-G05B; L03-H04D;

EPI-CODES: U11-C05E; U11-C06A1B; U11-E01A; V05-F05C; V05-F08E;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-180418

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-504413

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151543

(P2002-151543A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/60	3 0 1	H 0 1 L 21/60	3 0 1 D 2 H 0 8 8
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H 2 H 0 9 0
B 2 3 K 1/20		B 2 3 K 1/20	H 4 G 0 7 5
G 0 2 F 1/13	1 0 1	G 0 2 F 1/13	1 0 1 4 K 0 5 7
1/1333	5 0 5	1/1333	5 0 5 5 F 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-346862(P2000-346862)

(22) 出願日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(71) 出願人 597125863

株式会社ケミトロニクス

東京都東大和市立野2-703

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

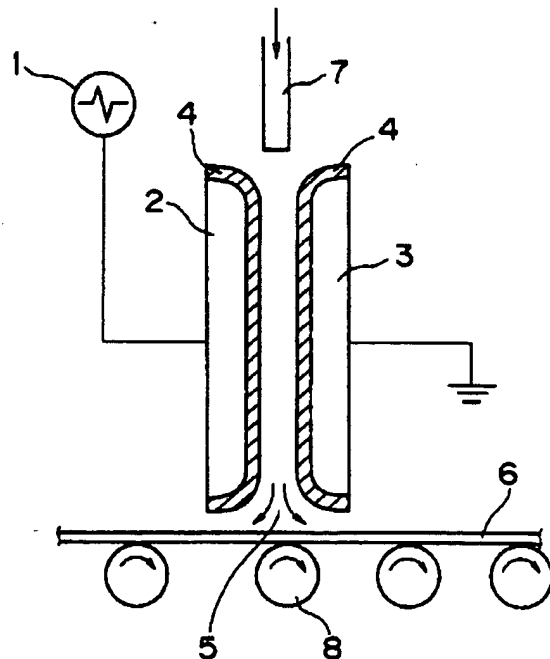
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属電極の酸化膜除去方法

(57) 【要約】

【課題】 大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができ、簡便な装置で金属電極の酸化膜を除去する方法の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下で、水素を0.5～50体積%含有する雰囲気中で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマをワイヤボンディング前の金属電極に接触させることを特徴とする金属電極の酸化膜除去方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下で、水素を0.5～50体積%含有する雰囲気中で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマをワイヤボンディング前の金属電極に接触させることを特徴とする金属電極の酸化膜除去方法。

【請求項2】 水素を4～50体積%含有する雰囲気中で発生させた放電プラズマを接触させることを特徴とする請求項1に記載の金属電極の酸化膜除去方法。

【請求項3】 水素含有雰囲気が、窒素又はアルゴンを含有する雰囲気であることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属電極の酸化膜除去方法。

【請求項4】 被処理金属電極の近傍から処理済みガスを排気することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の金属電極の酸化膜除去方法。

【請求項5】 パルス化された電界が、立ち上がり時間及び立ち下がり時間とが40ns～100μs、電界強度が0.5～250kV/cmであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の金属電極の酸化膜除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属電極の酸化膜除去方法に関し、特に、大気圧近傍でのパルス電界を利用した放電プラズマによる金属電極の酸化膜除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子工業界では超LSIや液晶ディスプレイの製造を頂点とするデバイスの微細化要望がますます厳しくなり、これに対応して製品の表面状態からの影響を受けることが多くなり、超精密洗浄技術が必要となってきた。ワイヤボンディング前のアルミニウムや銅の金属電極の表面には酸化アルミニウムや酸化銅の酸化膜が生成して変質する場合があります、これらの酸化膜を除去して密着性を高める等の処理が必要となってきた。

【0003】従来、このような酸化膜の除去方法としては、イオンボンバード法といわれている方法で行われる場合が多かった。すなわち、減圧下でアルゴン等の不活性ガスのグロー放電の中に被加工物を設置し、アルゴンイオンの衝撃により被加工物の表面をクリーニングする方法で、イオンミリング法や逆スパッタ法と同様の原理で行われていた。しかしながら、イオン衝撃による除去方法であるため、被加工物そのものがダメージを受ける可能性が高く、イオン衝撃によるダメージを嫌うものには適用できず、その応用範囲は限られたものであった。

【0004】また、上記表面処理方法等は、低圧での処理が必要とされるので、真空チャンバー、真空排気装置

等が設置されなければならない、表面処理装置は高価なものとなり、また、この方法により大面積基板を処理する場合には、大容量の真空容器、大出力の真空排気装置が必要になるために、表面処理装置は、更に高価なものとなる。

【0005】さらに、特開平7-99182号公報には、ヘリウムを用いた大気圧プラズマを用いた処理方法等も提案されている。ところが、ヘリウムガスは自然界での存在量が極めて少なく高価である。また、安定的な放電のため、高い割合でヘリウムを使用する必要から、反応に必要な酸素系ガスの添加割合が少なく十分な処理速度効率が得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題に鑑み、大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができ、簡便な装置で金属電極の酸化膜を除去する方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で安定した放電プラズマを特定ガス雰囲気下で発生させて、金属電極の酸化膜の除去を行うことができることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下で、水素を0.5～50体積%含有する雰囲気中で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス化された電界を印加することにより発生させた放電プラズマをワイヤボンディング前の金属電極に接触させることを特徴とする金属電極の酸化膜除去方法である。

【0009】また、本発明の第2の発明は、水素を4～50体積%含有する雰囲気中で発生させた放電プラズマを接触させることを特徴とする第1の発明に記載の金属電極の酸化膜除去方法である。

【0010】また、本発明の第3の発明は、水素含有雰囲気が、窒素又はアルゴンを含有する雰囲気であることを特徴とする第1又は2の発明に記載の金属電極の酸化膜除去方法である。

【0011】また、本発明の第4の発明は、被処理金属電極の近傍から処理済みガスを排気することを特徴とする第1～3のいずれかの発明に記載の金属電極の酸化膜除去方法である。

【0012】また、本発明の第5の発明は、パルス化された電界が、立ち上がり時間及び立ち下がり時間とが40ns～100μs、電界強度が0.5～250kV/cmであることを特徴とする第1～4のいずれかの発明に記載の金属電極の酸化膜除去方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、大気圧近傍の圧力下、水素を0.5～50体積%含有する雰囲気中で、対向す

る一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス化された電界、好ましくは、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40ns~100μs、電界強度が0.5~250kV/cmの電界を印加することにより発生させた放電プラズマをワイヤボンディング前の金属電極に接触させ、金属電極上に生成している酸化膜を除去する方法である。以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明において、上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.4 \times 10^4$ Paの圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.3 \times 10^4 \sim 10.4 \times 10^4$ Paの範囲が好ましい。

【0015】上記放電プラズマを発生させる雰囲気が、大気圧近傍の圧力下で、かつ、水素を0.5~50体積%含有させた混合気体をプラズマ化することにより、高密度のプラズマを発生させることができ、該プラズマを自然酸化膜に照射することで、酸化膜を除去し清浄な金属表面を得る高速処理を行うことが可能となる。水素が0.5体積%未満であると、酸化膜除去効果がなく、50体積%を超えると大気放出時の爆発限界を超えるので好ましくない。より好ましくは4~50体積%である。

【0016】上記水素ガス雰囲気中の処理は、不活性ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。水素以外の雰囲気ガスとしては、アルゴン、ネオン、キセノン、ヘリウム、窒素等の酸素を含有しないガスを用いることができ、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。これらの中では、処理効果と経済性や取り扱い性の兼ね合いを考慮すると、アルゴン又は窒素からなる雰囲気 gas が好ましい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明のパルス化された電界を印加する方法によれば、ヘリウムに比較して安価な窒素、アルゴン中における安定した処理が可能である。

【0017】上記対向する一対の対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の電極間にパルス化された電界を印加することにより発生する放電プラズマが安定化する。固体誘電体を設置せずに電界を印加したり、パルス化されていない電界を用いると放電がアークに移行し、処理を継続することができず、また、被処理体を損傷するおそれがある。

【0018】上記電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、特に限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0019】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径20mm以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径40mm以上である。

【0020】さらに、プラズマを発生させる電極は、一対のうち少なくとも一方に固体誘電体が配置されていれば良く、一対の電極は、短絡に至らない適切な距離をあけた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0021】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極とが密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0022】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。これらの2種を積層して用いてもよい。

【0023】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.05~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器状のものをを用いてもよい。

【0024】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがあり、50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

【0025】本発明に用いるパルス電界の電圧波形の例を、図1に示す。図1中の波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。本発明におけるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。

【0026】上記パルス電界の立ち上がり時間及び立ち下がり時間は、40ns~100μsであることが好ま

しい。40 ns未満では設備上現実的ではなく、100 μ sを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなる。より好ましくは50 ns~5 μ sである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0027】さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。

【0028】上記パルス電界の周波数は、1~100 kHzであることが好ましい。1 kHz未満であると処理に時間がかかりすぎ、100 kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0029】また、ひとつのパルス電界が印加される時間は、1~1000 μ sであることが好ましい。1 μ s未満であると放電が不安定なものとなり、1000 μ sを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3~200 μ sである。ここで、上記ひとつのパルス電界が印加される時間とは、図1中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0030】上記放電は、電圧の印加によって行われる。電圧の大きさは、適宜決められるが、電極に印加した際の電界強度が0.5~250 kV/cmとなる範囲にすることが好ましい。電界強度が0.5 kV/cm未満であると、処理に時間がかかりすぎ、250 kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0031】さらに、本発明の酸化膜除去方法においては、使用する不活性ガスによって印加電圧を変更するのが好ましい。例えば、不活性ガスとしてアルゴンガスを用いる場合は、電圧は2~8 kV_{PP}が好ましい。2 kV_{PP}未満であると、放電状態が不安定になる。また、不活性ガスとして窒素ガスを用いる場合は、電圧は4~30 kV_{PP}が好ましい。30 kV_{PP}を超えると異常放電が生じやすい。

【0032】また、本発明においては、パルス電圧の印加において、直流を重畳してもよい。

【0033】本発明の被処理体であるワイヤボンディング前の金属電極としては、特に限定されないが、アルミニウム金属や銅金属の電極を挙げることができる。これらの電極は、主として、自然酸化被膜が生成し、除去操作を行わないと接着性に問題が生ずることがある。

【0034】プラズマを被処理体に照射する手段としては、例えば、対向する電極間で発生したプラズマ中に被処理体を配置する方法と容器内で発生したプラズマをガス流や電界配置、あるいは磁気的な作用により被処理体に向かって吹き出す方法（リモートプラズマ）等が挙げられる。

【0035】また、本発明の処理方法においては、被処理体表面から除去された有機物が再付着することを防ぐため、被処理体近傍に排気機構を設けて、処理済みガス

を排気しながら処理することもできる。

【0036】本発明で用いる装置の具体例として、平行平板型電極を用いる装置の一例を図2に示す。図2中、1は電源、2は上部電極、3は下部電極、4は固体誘電体、6は被処理体をそれぞれ表す。図2において、処理ガスが電極間の放電空間に導入された状態で、被処理体の幅を超える長さの上下の平行平板型の放電電極の双方の対向面は固体誘電体で被覆されており、上部電極2と下部電極3との間に電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、この間を被処理体が搬送されることにより、被処理体である電極上の酸化膜が除去される。

【0037】また、ロール型電極を用いる装置の一例を図3に示す。図3中、1は電源、2は上部ロール電極、3は下部ロール電極兼搬送ロール、4は固体誘電体、6は被処理体をそれぞれ表す。図3において、処理ガスが電極間の放電空間に導入された状態で、上部ロール電極は固体誘電体で被覆されており、上部電極2と下部電極3との間に電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、この間を被処理体が下部ロール電極兼搬送ロール3により搬送されることにより、被処理体である電極上の酸化膜が除去される。

【0038】円筒状固体誘電体容器を用いた装置の一例を図4に示す。図4中、1は電源、2は上部電極、3は下部電極、4は固体誘電体容器、5はガス放出口、6は被処理体、7はガス導入管をそれぞれ表す。図4において、処理ガスは矢印方向にガス導入管7から円筒状固体誘電体容器4の放電空間に導入され、固体誘電体4の外周表面上に設置された印加電極2及び下部電極3に電界を印加することにより固体誘電体容器中のガスをプラズマ化し、その放電プラズマガスを放出口5から金属電極基板6に吹き付け、電極表面の酸化膜が除去される。

【0039】平行平板型電極を用いたリモートプラズマ装置の一例を図5に示す。図5中、1は電源、2及び3は電極、4は固体誘電体、5はガス放出口、6は被処理体、7はガス導入管、8は搬送ロールをそれぞれ表す。図5において、処理ガスは矢印方向にガス導入管から電極間2及び3の放電空間に導入され、電極間に電界を印加することにより放電プラズマを発生させ、その放電プラズマをガス放出口5から金属電極基板6に吹き付けて処理する。なお、本処理は、被処理体を固定してリモートプラズマ装置そのものをXY軸方向に移動させるか、ガス放出口5において、補処理体6をXYテーブルまたはXYZテーブルに保持し、搬送ロール8により移動させることにより電極表面の酸化膜が除去される。

【0040】図6は、平行平板型長尺ノズルによりプラズマガスを被処理体に吹き付ける装置と、ガス吹き出し口ノズルの周囲に設けられたガス吸引口を設けた装置と、被処理体の搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。1は電極、2及び3は電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、6は被処理体、7は処理ガス導入

口、8は搬送ベルト、9は放電空間、10は排気ガス筒をそれぞれ表す。例えば、処理ガスは、矢印の方向にガス導入口7からの放電空間9に導入され、電極2と電極3との間にパルス電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口5から吹き出される。一方、被処理体6は、ベルト8によりガス吹き出し口に運ばれ、酸化膜の除去処理がされる。処理済みのガスは、排気ガス筒10より、処理後の有機物と共に除去され、被処理体に再付着して汚染することがない。搬送ベルト8は、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより処理の程度を変更でき、さらに冷却又は加熱機構を付加することもできる。また、ノズル体全体は、必要に応じて、電極間に電圧印加後、予備放電を行い、プラズマが安定するまで被処理体の外側で待機させるノズル待機機構を具備することもできるし、X-Y-Z移動機構を具備させて被処理体上を掃引させることもできる。

【0041】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電処理では、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧の大きさや、被処理体、混合ガス配合等によって適宜決定される。さらに、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより除去レート等の処理パラメータも調整できる。

【0042】また、本発明の酸化膜が除去された電極は、ワイヤボンディングにおいてワイヤの密着強度が増し、被処理体自身の不良化率が大幅に減少する。

【0043】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0044】実施例1

図6に示す処理装置を用いた。図6において、SUS製の縦10cm×幅15cm×厚み7mmの平行平板電極に0.5mm厚のアルミナ系固体誘電体を溶射し、ガス吹き出し口2mmスリットのノズル体を用い、A1電極を処理した。搬送ベルトで搬送されるA1電極と放出口との距離は、8mmに保った。ガス導入管から、水素2体積%、アルゴン98体積%の混合ガスを10SLMで導入し、処理済みガスを排気しながら、以下の条件で、A1電極の被処理体の処理を行った。

【0045】プラズマ処理条件

処理ガス：水素2体積%+アルゴン98体積%の混合ガス10SLM

放電条件：波形(a)、立ち上がり/立ち下がり時間5μs、出力500W、

周波数10KHz、V_{PP}6kV、処理時間5sec；

発生したプラズマは、アーク柱のみられない均一な放電であった。

【0046】処理前後のA1電極の表面状態をESCAにて分析した結果、表面の酸素元素比は40%から10%に減少した。次に処理前後のA1電極に金製ワイヤをはんだ付けし、はんだ付けによるワイヤ引張強度をバネ秤による引張試験により測定した。その結果、引張強度は9gから15gに向上した。

【0047】比較例1

10 パルス化された電界の代わりに、波高値8.4kV_{PP}、周波数2.4kHzのsin波形の交流電圧による放電を行ったこと以外は、実施例1と同様にして電極の処理を行った。ストリーマーが多数見られる不均一な放電状態が確認され、処理ムラが発生した。

【0048】

【発明の効果】以上の特徴から、本発明の方法は、大気圧下での実施が可能であるので、容易にインライン化でき、ワイヤボンディング前の金属電極の表面酸化膜を除去する方法として有効である。また、本発明の方法を用いることにより処理工程全体の速度低下を防ぐことができる。その他、半導体素子の被処理物の表面に存在する有機汚染物等のクリーニング、レジストの剥離、有機フィルムの密着性の改善、金属酸化物の還元、表面改質などに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】パルス化された電界の例を示す電圧波形の図である。

【図2】平行平板型電極を用いた処理装置の例を示す図である。

30 【図3】ロール型電極を用いた処理装置の例を示す図である。

【図4】固体誘電体容器を用いた処理装置の例を示す図である。

【図5】平行平板型電極を用いたリモートプラズマ装置の例を示す図である。

【図6】平行平板型電極を用いたリモートプラズマ装置の例を示す図である。

【符号の説明】

1 電源（高電圧パルス電源）

2 印加電極

3 接地電極

4 固体誘電体

5 ガス放出口

6 被処理体

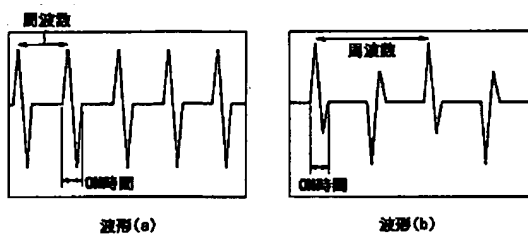
7 ガス導入管

8 搬送ロール

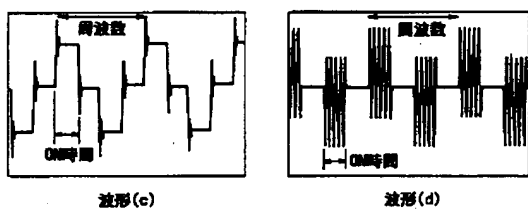
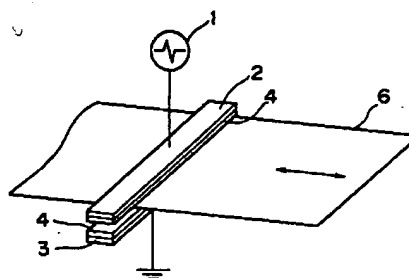
9 放電空間

10 排気ガス筒

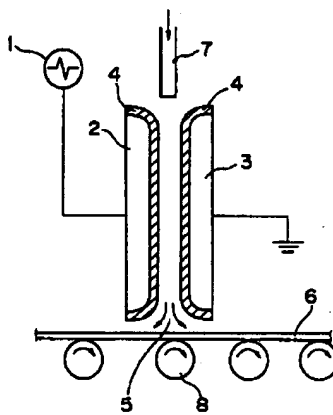
【図1】



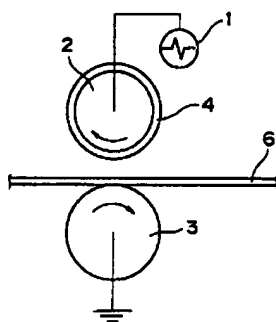
【図2】



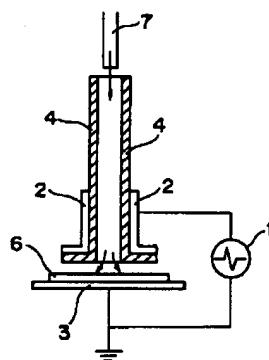
【図5】



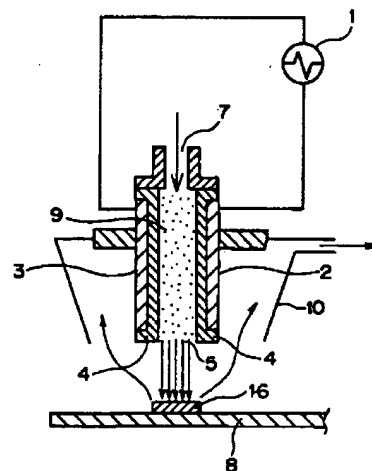
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
// C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00	A

(72)発明者 湯浅 基和
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72)発明者 本間 孝治
東京都東大和市立野2-703 株式会社ケ
ミトロニクス内

Fターム(参考) 2H088 FA23 FA30 HA02 HA04 MA20
2H090 HA03 HB02X HC09 HC12
HC14 HC16
4G075 AA30 BA05 CA14 CA47 CA63
DA02 EB31 EB41 EB43 ED11
4K057 DA01 DB11 DE14 DE20 DM20
5F044 CC01

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The oxide-film removal approach of the metal electrode characterized by contacting the discharge plasma generated by impressing the electric field which installed the solid dielectric in one [at least] opposed face of the electrode of the pair which counters, and were pulse-sized between the counterelectrodes of the pair concerned under the pressure near the atmospheric pressure in the ambient atmosphere which does 0.5-50 volume % content of hydrogen to the metal electrode in front of wirebonding.

[Claim 2] The oxide-film removal approach of the metal electrode according to claim 1 characterized by contacting the discharge plasma which generated hydrogen in the ambient atmosphere of which 4-50 volume % content is done.

[Claim 3] The oxide-film removal approach of the metal electrode according to claim 1 or 2 characterized by a hydrogen content ambient atmosphere being an ambient atmosphere containing nitrogen or an argon.

[Claim 4] The oxide-film removal approach of a metal electrode given in any 1 term of claims 1-3 characterized by exhausting processed gas near the processed metal electrode.

[Claim 5] The oxide-film removal approach of a metal electrode given in any 1 term of claims 1-4 to which build up time and falling time amount are characterized by the pulse-sized electric field being [40ns - 100 microseconds and field strength] 0.5 - 250 kV/cm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the oxide-film removal approach of the metal electrode by the discharge plasma using the pulse electric field near the atmospheric pressure about the oxide-film removal approach of a metal electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the detailed-ized request of the device which makes manufacture of a VLSI or a liquid crystal display top-most vertices becomes still severer, it is influenced more often from the surface state of a product corresponding to this, and an ultraprecise washing technique is needed on an electronic industry community. In the front face of the aluminum in front of wirebonding, or a copper metal electrode, an aluminum oxide and the oxide film of copper oxide may generate and deteriorate, these oxide films are removed, and processing of raising adhesion is needed.

[0003] Conventionally, as the removal approach of such an oxide film, it was carried out by the approach called ion bombardment method in many cases. That is, the workpiece was installed into the glow discharge of inert gas, such as an argon, under reduced pressure, and it was carried out by the same principle as the ion milling method or a reverse spatter by the approach of cleaning the front face of a workpiece by the impact of argon ion. However, since it was the removal approach by the ion bombardment, possibility that the workpiece itself will receive a damage was high, and could not apply to what dislikes the damage by the ion bombardment, but the application range was restricted.

[0004] Moreover, since a mass vacuum housing and high power evacuation equipment are needed when a vacuum chamber, evacuation equipment, etc. must be installed, and the above-mentioned surface-preparation approach etc. becomes what has expensive surface-preparation equipment and processes a large area substrate by this approach, since the processing in low voltage is needed, surface-preparation equipment will become still more expensive.

[0005] Furthermore, the art using the atmospheric pressure plasma which used helium etc. is proposed by JP,7-99182,A. However, the abundance of gaseous helium in a nature is expensive very few. Moreover, processing speed effectiveness with them is not acquired from the need of using helium at a high rate, for stable discharge. [there are few addition rates of oxygen system gas required for a reaction, and sufficient]

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention can realize the discharge condition stabilized under atmospheric pressure conditions in view of the above-mentioned problem, and offers how simple equipment removes the oxide film of a metal electrode.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, this invention persons generated the discharge plasma stabilized under atmospheric pressure conditions under the specific gas ambient atmosphere, and completed a header and this invention for the oxide film of a metal electrode being removable.

[0008] That is, invention of the 1st of this invention is the oxide-film removal approach of the metal electrode characterized by contacting the discharge plasma generated by impressing the electric field which installed the solid dielectric in one [at least] opposed face of the electrode of the pair which counters, and were pulse-ized between the counterelectrodes of the pair concerned in the ambient atmosphere to carry out to the metal electrode in front of wirebonding 0.5-50 volume % content about hydrogen under the pressure near the atmospheric pressure.

[0009] Moreover, invention of the 2nd of this invention is the oxide-film removal approach of a metal electrode given in the 1st invention characterized by contacting the discharge plasma generated in the ambient atmosphere to carry out 4-50 volume % content about hydrogen.

[0010] Moreover, invention of the 3rd of this invention is the oxide-film removal approach of a metal electrode given in invention of the 1st or 2 characterized by a hydrogen content ambient atmosphere being an ambient atmosphere containing nitrogen or an argon.

[0011] Moreover, invention of the 4th of this invention is the oxide-film removal approach of a metal electrode given in the 1-3rd ones which are characterized by exhausting processed gas near the processed metal electrode of invention.

[0012] Moreover, the pulse-ized electric field of invention of the 5th of this invention are the oxide-film removal approaches of a metal electrode given in the 1-4th ones to which build up time and falling time amount are characterized by field strength being 0.5 - 250 kV/cm for 40ns to 100 microseconds of invention.

[0013]

[Embodiment of the Invention] This invention hydrogen 0.5-50 volume % content under the pressure near the atmospheric pressure in the ambient atmosphere to carry out the electric field which installed the solid dielectric in one [at least] opposed face of the electrode of the pair which counters, and were pulse-ized between the counterelectrodes of the pair concerned -- preferably When build up time and falling time amount impress and field strength impresses the electric field of 0.5 - 250 kV/cm for 40ns to 100 microseconds, it is the approach of removing the oxide film which the generated discharge plasma is contacted to the metal electrode in front of wirebonding, and is generating it on a metal electrode. This invention is explained below at a detail.

[0014] In this invention, the bottom of the pressure near [above-mentioned] the atmospheric pressure points out the bottom of the pressure of 1.333×10^4 to 10.4×10^4 Pa. Especially, pressure regulation is easy and the range of 9.3×10^4 to 10.4×10^4 Pa where equipment becomes simple is desirable.

[0015] When the ambient atmosphere which generates the above-mentioned discharge plasma plasma-izes the mixture of gas which it is [mixture of gas] under the pressure near the atmospheric pressure, and did 0.5-50 volume % content of hydrogen, it becomes possible to perform high-speed processing which can be made to generate the plasma of high density, removes an oxide film by irradiating this plasma at the natural oxidation film, and acquires a pure surface of metal. Since the explosion limit at the time of atmospheric-air emission will be exceeded if there is no oxide-film removal effectiveness that hydrogen is under 0.5 volume % and 50 volume % is exceeded, it is not desirable. It is four to 50 volume % more preferably.

[0016] As for the processing in the above-mentioned hydrogen gas ambient atmosphere, it is desirable to process in the ambient atmosphere diluted by inert gas. As controlled atmospheres other than hydrogen, the gas which does not contain oxygen, such as an argon, neon, a xenon, helium, and nitrogen, can be used, and these may be independent, or may mix and use two or more sorts. In these, when the balance of a treatment effect, economical efficiency, or handling nature is taken into consideration, the ambient atmosphere which consists of an argon or nitrogen is desirable. Although processing under existence of helium has been conventionally performed to the bottom of the pressure near the atmospheric pressure, according to the approach of impressing the electric field by which this invention was pulse-ized, it compares with helium and the stable processing in cheap nitrogen and an argon is possible.

[0017] A solid dielectric is installed in one [at least] opposed face of the counterelectrode of the above-mentioned pair which carries out opposite, and the discharge plasma generated by impressing the electric field pulse-ized by inter-electrode [of the pair concerned] is stable. There is a possibility of

discharge shifting to an arc if electric field are impressed, without installing a solid dielectric or the electric field which are not pulse-sized are used, and processing not being continued, and damaging a processed object.

[0018] As the above-mentioned electrode, what consists of alloys, such as metal simple substances, such as copper and aluminum, stainless steel, and brass, an intermetallic compound, etc. is mentioned, for example. Especially as a configuration of an electrode, although not limited, in order to avoid generating of the arc discharge by electric-field concentration, it is desirable that it is the structure where the distance between counterelectrodes becomes fixed. As electrode structure of fulfilling this condition, a parallel monotonous mold, a cylinder opposite monotonous mold, a ball opposite monotonous mold, a hyperbolic facing flat plate mold, coaxial-circles telescopic structure, etc. are mentioned, for example.

[0019] Moreover, except abbreviation fixed structure, since the degree of the electric-field concentration from which what has big cylinder curvature causes arc discharge by cylinder opposite cylindrical is small, it can use as a counterelectrode. The radius of curvature of 20mm or more is desirable at least. Although based also on the dielectric constant of a solid dielectric, in the curvature not more than it, it is easy to concentrate the arc discharge by electric-field concentration. With [each curvature] this [more than], the curvatures of the electrode which counters may differ. Since the discharge stabilized more is obtained in order to approach monotonously in approximation so that it is large, curvature is 40mm or more in radius more preferably.

[0020] Furthermore, that, as for the electrode made to generate the plasma, the solid dielectric should just be arranged among pairs at least at one side, the electrode of a pair may counter, where a suitable distance which does not result in a short circuit is opened, and it may intersect perpendicularly.

[0021] The above-mentioned solid dielectric is installed in one side or the both sides of an opposed face of an electrode. Under the present circumstances, a solid dielectric and the near electrode installed stick, and the opposed face of the touching electrode is covered completely. If there is a part where electrodes counter directly, without being covered with a solid dielectric, it will be easy to produce arc discharge from there.

[0022] As the quality of the material of a solid dielectric, multiple oxides, such as metallic oxides, such as plastics, such as polytetrafluoroethylene and polyethylene terephthalate, glass, a silicon dioxide, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, and a titanium dioxide, and barium titanate, etc. are mentioned; for example. The laminating of these two sorts may be carried out, and they may be used.

[0023] The shape of the shape of a sheet and a film has as the configuration of the above-mentioned solid dielectric, and it is desirable that thickness is 0.05-4mm. When the high voltage may be taken to generate the discharge plasma if too thick and it is too thin, dielectric breakdown may happen at the time of electrical-potential-difference impression, and arc discharge may occur. Moreover, a container-like thing may be used as a configuration of a solid dielectric.

[0024] Although the above-mentioned inter-electrode distance is suitably determined in consideration of the purpose using the thickness of a solid dielectric, the magnitude of applied voltage, and the plasma etc., it is desirable that it is 1-50mm. If less than 1mm is not sometimes enough to keep and install inter-electrode spacing and it exceeds 50mm, it will be hard to generate the uniform discharge plasma.

[0025] The example of the voltage waveform of pulse electric field used for this invention is shown in drawing 1. Wave (a) in drawing 1 and (b) are [a pulse mold and wave (d) of an impulse mold and wave (c)] the waves of a modulation mold. Although electrical-potential-difference impression mentioned what is the repeat of positive/negative to drawing 1, the pulse of the type which impresses an electrical potential difference to a forward or negative polarities [one of] side may be used. Although the pulse voltage waveform in this invention is not limited to the wave mentioned here, ionization of the gas in the case of plasma generating is efficiently performed, so that the standup time amount and the fall time of a pulse are short.

[0026] As for the build up time and falling time amount of the above-mentioned pulse electric field, it is desirable that it is 40ns - 100 microseconds. In less than 40ns, if it is not realistic on a facility and exceeds 100 microseconds, a discharge condition will become unstable that it is easy to shift to an arc. It is 50ns - 5 microseconds more preferably. In addition, as for the time amount whose electrical-potential-

difference change is forward continuously, and falling time amount, as for build up time here, electrical-potential-difference change shall point out the time amount which is negative continuously.

[0027] Furthermore, you may become irregular using pulse shape, build up time, and the pulse from which a frequency differs.

[0028] As for the frequency of the above-mentioned pulse electric field, it is desirable that it is 1-100kHz. Processing takes time amount too much as it is less than 1kHz, and if it exceeds 100kHz, it will become easy to generate arc discharge.

[0029] Moreover, as for the time amount to which one pulse electric field are impressed, it is desirable that it is 1 - 1000 microseconds. Discharge becomes being less than 1 microsecond with an unstable thing, and if it exceeds 1000 microseconds, it will become easy to shift to arc discharge. It is 3 - 200 microseconds more preferably. Here, although the time amount to which the one above-mentioned pulse electric field are impressed has shown the example in drawing 1, it means ON time amount in the pulse electric field which consist of a repeat of ON and OFF which one pulse follows.

[0030] The above-mentioned discharge is performed by impression of an electrical potential difference. Although the magnitude of an electrical potential difference is decided suitably, it is desirable to make it the range in which the field strength at the time of being impressed by the electrode serves as 0.5 - 250 kV/cm. Processing takes time amount too much as field strength is less than 0.5 kV/cm, and if 250 kV/cm is exceeded, it will become easy to generate arc discharge.

[0031] Furthermore, in the oxide-film removal approach of this invention, it is desirable to change applied voltage with the inert gas to be used. For example, when using argon gas as inert gas, 2 - 8kVPP of an electrical potential difference is desirable. A discharge condition becomes it unstable that they are less than 2 kVPPs. Moreover, when using nitrogen gas as inert gas, 4 - 30kVPP of an electrical potential difference is desirable. If 30kVPP(s) are exceeded, it will be easy to produce abnormality discharge.

[0032] Moreover, in this invention, a direct current may be superimposed in impression of a pulse voltage.

[0033] Especially as a metal electrode in front of wirebonding which is the processed object of this invention, although not limited, the electrode of an aluminum metal or a copper metal can be mentioned. If a natural oxidation coat generates these electrodes and removal actuation is not mainly performed, a problem may produce them in an adhesive property.

[0034] The approach of arranging a processed object, the approach (remote plasma) of blowing off the plasma generated within the container toward a processed object according to a gas stream, or electric-field arrangement or a magnetic operation, etc. are mentioned into the plasma which generated the plasma as a means to irradiate a processed material, in inter-electrode [which counters], for example.

[0035] Moreover, in the art of this invention, since it prevents the organic substance removed from the processed body surface carrying out the reattachment, an exhauster style is prepared near the processed object, and it can also process, exhausting processed gas.

[0036] An example of equipment using an parallel monotonous mold electrode as an example of the equipment used by this invention is shown in drawing 2. Among drawing 2, in a power source and 2, a lower electrode and 4 express a solid dielectric and, as for 6, an up electrode and 3 express [one] a processed object, respectively. In drawing 2, the opposed face of the both sides of the discharge electrode of the parallel monotonous mold of the upper and lower sides of the die length which exceeds the width of face of a processed object where raw gas is introduced into inter-electrode discharge space is covered with the solid dielectric, and the oxide film on the electrode which is a processed object is removed by generating the discharge plasma and conveying a processed object in during this period by impressing electric field between the up electrode 2 and the lower electrode 3.

[0037] Moreover, an example of the equipment using a roll mold electrode is shown in drawing 3. Among drawing 3, in a power source and 2, a conveyance [a lower roll electrode-cum-] roll and 4 express a solid dielectric, and, as for 6, an up roll electrode and 3 express [one] a processed object, respectively. In drawing 3, where raw gas is introduced into inter-electrode discharge space, the up roll electrode is covered by the solid dielectric and the oxide film on the electrode which is a processed object is removed by generating the discharge plasma and conveying a processed object with the

conveyance [a lower roll electrode-cum-] roll 3 in during this period by impressing electric field between the up electrode 2 and the lower electrode 3.

[0038] An example of the equipment using a cylindrical solid dielectric container is shown in drawing 4 . the inside of drawing 4 , and 1 -- a power source and 2 -- in a solid dielectric container and 5, gas-evolution opening and 6 express a processed object, and 7 expresses [an up electrode and 3 / a lower electrode and 4] gas installation tubing, respectively. In drawing 4 , raw gas is introduced in the direction of an arrow head from the gas installation tubing 7 in the discharge space of the cylindrical solid dielectric container 4, by impressing electric field to the impression electrode 2 and the lower electrode 3 which were installed on the periphery front face of a solid dielectric 4, the gas in a solid dielectric container is plasma-ized, the discharge plasma gas is sprayed on the metal-electrode substrate 6 from the emission opening 5, and the oxide film of an electrode surface is removed.

[0039] An example of the remote plasma equipment using an parallel monotonous mold electrode is shown in drawing 5 . the inside of drawing 5 , and 1 -- a power source, and 2 and 3 -- in gas-evolution opening and 6, a processed object and 7 express gas installation tubing, and 8 expresses [an electrode and 4 / a solid dielectric and 5] a conveyance roll, respectively. In drawing 5 , by impressing electric field to inter-electrode, raw gas reaches in the direction of an arrow head inter-electrode 2 from gas installation tubing, is introduced into the discharge space of 3, and the discharge plasma is generated, the discharge plasma is sprayed on the metal-electrode substrate 6, and it processes it from the gas-evolution opening 5. In addition, this processing fixes a processed object, and remote plasma equipment itself is moved to XY shaft orientations, or ***** 6 is held on an X-Y table or a XYZ table in the gas-evolution opening 5, and the oxide film of an electrode surface is removed by making it move with the conveyance roll 8.

[0040] Drawing 6 is drawing showing an example of the equipment which sprays plasma gas on a processed object by the parallel monotonous mold long nozzle, the equipment which prepared gas suction opening prepared in the perimeter of a gas diffuser nozzle, and equipment equipped with the conveyance device of a processed object. 1 -- an electrode, and 2 and 3 -- an electrode and 4 -- a solid dielectric and 5 -- in a raw gas inlet and 8, a conveyance belt and 9 express discharge space and 10 expresses [a gas diffuser and 6 / a processed object and 7] an exhaust gas cylinder, respectively. For example, raw gas is introduced in the direction of an arrow head from a gas inlet 7 in discharge space 9, and blows off from the gas diffuser 5 as plasma by impressing pulse electric field between an electrode 2 and an electrode 3. On the other hand, the processed object 6 is carried by the gas diffuser with a belt 8, and removal processing of an oxide film is carried out. From the exhaust gas cylinder 10, gas [finishing / processing] is removed with the organic substance after processing, and the reattachment of it is carried out to a processed object, and it is not polluted. By using what can adjust delivery speed to arbitration, the conveyance belt 8 can change extent of processing and can also add cooling or a heating device further. moreover, the nozzle standby device in which it is made to stand by on the outside of a processed object until the whole nozzle object performs a pre-discharge to inter-electrode after electrical-potential-difference impression and the plasma is stabilized if needed -- possession **** -- things can also be made, an X-Y-Z migration device can be made to be able to provide, and the sweep of the processed object top can be carried out.

[0041] In the atmospheric pressure electrodischarge treatment using the pulse electric field of this invention, it is possible to produce and cheat out of discharge under direct atmospheric pressure in inter-electrode, and it is the atmospheric pressure plasma equipment by the electrode structure and the discharge procedure which were simplified more, and the processing technique, and high-speed processing can be realized. Moreover, the magnitude of applied voltage, a processed object, mixed-gas combination, etc. decide on the time amount which discharge plasma treatment takes suitably. Furthermore, parameters, such as a pulse frequency, an electrical potential difference, and an electrode spacing, can also adjust processing parameters, such as a removal rate.

[0042] Moreover, in wirebonding, as for the electrode from which the oxide film of this invention was removed, the rate of aggravation of a processed object the increase of the adhesion reinforcement of a wire and own decreases sharply.

[0043]

[Example] Although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited only to these examples.

[0044] The processor shown in example 1 drawing 6 was used. In drawing 6, thermal spraying of the alumina system solid dielectric of 0.5mm thickness was carried out to the parallel plate electrode with a 10 longcmx width-of-face [of 15cm] x thickness [made from SUS] of 7mm, and aluminum electrode was processed using the nozzle object of 2mm slit of gas diffusers. The distance of aluminum electrode and emission opening which are conveyed by the conveyance belt was kept at 8mm. The processed object of aluminum electrode was processed on condition that the following, having introduced the mixed gas of hydrogen 2 volume % and argon 98 volume % by 10SLM(s), and exhausting processed gas from gas installation tubing.

[0045] plasma treatment condition raw gas: -- mixed-gas 10SLM discharge condition [of hydrogen 2 volume %+ argon 98 volume %]; -- a wave -- (a) -- starting -- 5 microseconds of /falling time amount, output 500W, the frequency of 10kHz, and VPP -- the plasma carried out was uniform discharge as which an arc column is not regarded processing-time 5sec; generating 6 kV.

[0046] As a result of analyzing the surface state of aluminum electrode before and behind processing in ESCA, the surface oxygen element ratio decreased from 40% to 10%. Next, the gold wire was soldered to aluminum electrode before and behind processing, and the wire tensile strength by soldering was measured by the tension test with a spring balance. Consequently, tensile strength improved from 9g to 15g.

[0047] The electrode was processed like the example 1 except having performed peak value 8.4kVPP and discharge by the alternating voltage with a frequency of 2.4kHz of a sin wave instead of the electric field formed into the example of comparison 1 pulse. The uneven discharge condition that many streamers were seen was checked, and processing nonuniformity occurred.

[0048]

[Effect of the Invention] It is effective as an approach of being able to carry out [in-line]-izing easily and removing the scaling film of the metal electrode in front of wirebonding from the above description since the operation under an atmospheric pressure is possible for the approach of this invention.

Moreover, the rate fall of the whole down stream processing can be prevented by using the approach of this invention. In addition, it can use for cleaning of the organic contamination which exists in the front face of the processed material of a semiconductor device, exfoliation of a resist, an improvement of the adhesion of an organic film, reduction of a metallic oxide, surface treatment, etc.

[Translation done.]